

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-349875

(43) 公開日 平成11年(1999)12月21日

(51) Int.Cl. [°]	識別記号	F I	
C 0 9 D 11/00		C 0 9 D 11/00	
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	E
B 4 1 M 5/00		C 0 9 D 11/10	
C 0 9 D 11/10		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y
審査請求 未請求 請求項の数27 O L (全 20 頁)			
(21) 出願番号	特願平10-252895	(71) 出願人	000002369 セイコーエプソン株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
(22) 出願日	平成10年(1998)9月7日	(72) 発明者	宮 林 利 行 長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコ ーエプソン株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平9-241343	(74) 代理人	弁理士 佐藤 一雄 (外2名)
(32) 優先日	平9(1997)9月5日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平10-99011		
(32) 優先日	平10(1998)4月10日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 耐擦過性に優れた画像を実現するインク組成物

(57) 【要約】

【課題】 耐擦過性に優れた画像を実現できるインク組成物の提供。

【解決手段】 ある種のキレート構造を有する樹脂を含んだインク組成物が、耐擦過性に優れた画像を実現でき、さらにインク組成物に求められる種々の特性を高い次元で実現するとの知見を得た。よって、色材と、水と、水溶性有機溶媒と、金属イオンとキレートを形成し得る配位子構造を有するポリマー微粒子を含んでなるインク組成物を用いる。

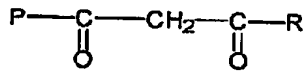
【特許請求の範囲】

【請求項1】色材と、水と、水溶性有機溶媒と、ポリマー微粒子とを含んでなるインク組成物であって、該ポリマー微粒子が、金属イオンとキレートを形成し得る配位子構造を有するポリマーからなり、金属イオンとキレートを形成すると凝集する性質を有するものである、インク組成物。

【請求項2】前記金属イオンとキレートを形成し得る配位子構造が、β-ジケトン構造、ポリアミン構造、イミノジ酢酸構造、ザルコシン構造、エタノールアミノ酸構造、グリシン構造、キサントゲン酸構造、アミドキシム構造、アミン構造、ビリジン構造、イミダゾール構造、ホスホン酸構造、ホスフィン酸構造、リン酸構造、シッフ塩基構造、オキシム構造、ヒドロキサム構造、アミノポリカルボン酸構造、チオール構造、ポリチオアルコール構造、2-ピロリドン構造、および2-オキサゾリドン構造からなる群から選択されるものである、請求項1に記載のインク組成物。

【請求項3】前記金属イオンとキレートを形成し得る配位子構造が、下記の式で表される構造である、請求項1に記載のインク組成物。

【化1】



(式中、Pはポリマー構造部分であり、Rはアルキル基またはアリール基を表す)

【請求項4】前記ポリマー微粒子が、皮膜形成能を有するポリマーからなるものである、請求項1に記載のインク組成物。

【請求項5】前記ポリマー微粒子が30℃以下の最低成膜温度を有するものである、請求項1～4のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項6】前記水溶性有機溶剤が180℃以上の沸点を有するものである、請求項5に記載のインク組成物。

【請求項7】前記ポリマー微粒子が、熱可塑性ポリマーを主成分とするポリマーからなるものである、請求項1～6のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項8】前記熱可塑性ポリマーが、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、ポリスチレン、(メタ)アクリル酸エステル-スチレン共重合体、ポリ酢酸ビニル、エチレン酢酸ビニル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ(α-メチルスチレン)、スチレン-ブタジエン共重合体、(メタ)アクリル酸-スチレン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-イタコン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体、スチレン-イタコン酸エステル共重合体、ポリエステル、ポリウレタン、ポリシロキサン、およびポリアミドからなる群から選択さ

れるものである、請求項7記載のインク組成物。

【請求項9】前記ポリマー微粒子が、単粒子構造を有するものである、請求項1～8のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項10】前記ポリマー微粒子が、カルボキシル基、スルホン酸基、アミド基、アミノ基、または水酸基のいずれかの官能基を有するものである、請求項9に記載のインク組成物。

【請求項11】前記ポリマー微粒子が、コア部分とそれを囲むシェル層とからなるコアシェル構造を有するものである、請求項1～9のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項12】シェル層がカルボキシル基、スルホン酸基アミド基、アミノ基、または水酸基のいずれかの官能基を有するものである、請求項12に記載のインク組成物。

【請求項13】前記ポリマー微粒子の粒径が0.4μm以下である、請求項1～12のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項14】前記色材が染料または顔料である、請求項1～13のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項15】金属封鎖剤をさらに含んでなる、請求項1～14のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項16】前記水溶性金属封鎖剤が、アミノカルボン酸誘導体または縮合燐酸である、請求項15に記載のインク組成物。

【請求項17】前記水溶性金属封鎖剤が、エチレンジアミンテトラ酢酸、イミノジ酢酸、ニトリロ酢酸、ジエチレントリアミンペンタ酢酸、トリエチレントトラミンヘキサ酢酸、シクロヘキサ-1,2-ジアミンテトラ酢酸、N-ヒドロキエチルエチレンジアミントリ酢酸、エチレングリコールジエチルエーテルアミンテトラ酢酸、エチレンジアミンテトラプロピオン酸、ピロリン酸、およびトリリン酸からなる群から選択されるものである、請求項16に記載のインク組成物。

【請求項18】インクジェット記録方法に用いられる、請求項1～17のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項19】インク組成物を付着させて記録媒体に印字を行う記録方法であって、インク組成物として請求項1～18のいずれか一項に記載のインク組成物を用いる、記録方法。

【請求項20】インク組成物の液滴を吐出し、該液滴を記録媒体に付着させて印字を行うインクジェット記録方法であって、インク組成物として請求項1～17のいずれか一項に記載のインク組成物を用いる、インクジェット記録方法。

【請求項21】記録媒体に請求項1～17のいずれか一項に記載のインク組成物と、該インク組成物と接触して凝集物を生成する反応剤を含んでなる反応液とを付着させて画像を形成する工程を含んでなる、記録方法。

【請求項22】前記インク組成物および／または前記反応液がインクジェット記録方法によって記録媒体に付着される、請求項21に記載の記録方法。

【請求項23】前記反応液が、反応剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含んでなるものである、請求項22に記載の記録方法。

【請求項24】前記反応剤が、多価金属塩またはポリアリルアミンもしくはその誘導体である、請求項23記載の記録方法。

【請求項25】請求項1～18のいずれか一項に記載のインク組成物と接触して凝集物を生成する反応剤を予め塗布した記録媒体に、請求項1～17のいずれか一項に記載のインク組成物を付着させて画像を形成する工程を含んでなる、記録方法。

【請求項26】前記反応剤が水溶性多価金属塩である、請求項25記載の記録方法。

【請求項27】インク組成物をインクジェット記録方法によって記録媒体に付着させる、請求項26に記載の記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の背景】発明の分野

本発明はインク組成物に関し、更に詳しくはインクジェット記録方法に好ましく用いられるインク組成物に関する。

【0002】背景技術

インクジェット記録方法は、インクの小液滴を飛翔させ、紙等の記録媒体に付着させて印刷を行う印刷方法である。この方法は、比較的安価な装置で高解像度、高品位の画像を、高速で印刷可能という特徴を有する。

【0003】従来より、インクジェット記録に使用されるインク組成物として、水溶性染料または顔料、水溶性有機溶剤、および水からなるものが一般的である。このインクに求められる性能の一つにじみの少ない画像を実現できることが挙げられる。特に、多色印刷においては、一つの色のインクが他のインクと接することが多い。異なる色の二つのインクが記録媒体上での混合またはじみの発生は、好ましくない色を形成し、画像の解像度、色分解、エッジの鋭さ、色純度の低下をもたらす。よって、じみの少ない画像が実現できることは、インク組成物に求められる重要な性能である。

【0004】さらに近時、色材として顔料の利用が試みられている。顔料は、染料に比べ、耐水性および耐光性に優れるが、記録媒体上に粒子として残って画素を形成するものであることから、耐擦過性に劣ることがしばしば指摘されている。また、顔料は本質的に非水溶性であることから、インク組成物中に安定に分散させる必要がある。顔料の安定な分散の為に、樹脂の添加がいくつか提案されている。例えば、特公昭62-1426号公報

が、特開昭55-157668号公報には水不溶の樹脂エマルジョン分散液中に顔料を分散させることが、特開平1-217088号公報には特定の造膜温度を有するエマルジョンを使用することが、特開平3-60068号公報および特開平4-18462号公報には同様に樹脂エマルジョンを用いたインクが開示されている。また、特開昭56-147859号公報や特開昭56-147860号公報、特公平4-5703号公報には高分子分散剤と水溶性有機溶剤とを用いた水性分散系顔料インクの提案がなされている。また、顔料は、染料のように記録媒体にしみこみ定着するのではなく、基本的に記録媒体表面に固着して定着するため、耐擦過性に劣ることがある。顔料の定着性の改善のために、樹脂成分をインク組成物に添加し、顔料を強固に記録媒体表面に固着させるとの提案もなされている。しかし、このような顔料系インク組成物への樹脂の添加はインク組成物の粘度の上昇を伴うことがあり、場合によってインクジェット記録方法に適さないものになってしまうおそれがある。また、樹脂の添加によってインク組成物の物性が変化

し、インクジェット記録ヘッドのノズルプレートが濡らしてしまうことが観察された。その結果、インク組成物が吐出しなかったり、飛行曲がりが発生するなど吐出安定性が低下することがあった。さらに、水溶性樹脂のインクへの添加は、画像の耐水性を低下させ、また、水分の蒸発によるインク組成物の粘度上昇が記録ヘッドのノズルの目詰まりを発生させるという場合も観察された。

【0005】一方、インクジェット記録方法として、最近新たに、多価金属塩溶液を記録媒体に適用した後、少なくとも一つのカルボキシル基を有する染料を含むインク組成物を適用する方法が提案されている（例えば、特開平5-202328号公報）。この方法においては、多価金属イオンと染料から不溶性複合体が形成される。この複合体の存在により、耐水性があり、かつカラーブリードがない高品位の画像を得ることができるとされている（例えば、特開平6-106735号公報）。

【0006】また、浸透性を付与する界面活性剤または浸透性溶剤および塩を含有するカラーインクとこの塩との作用により増粘または凝集するブラックインクとを組み合わせ使用することにより、画像濃度が高くかつカラーブリードがない高品位のカラー画像が得られるという提案もなされている（特開平6-106735号公報）。すなわち塩を含んだ第一の液と、インク組成物との二液を印字することで、良好な画像が得られるとするインクジェット記録方法が提案されている。

【0007】また、その他にも例えば特開平3-240557号公報、特開平3-240558号公報に二液を印字するインクジェット記録方法が提案されている。

【0008】このような二液を印字するインクジェット記録方法においても、さらに性能の向上が望まれている。その一つは、着色成分の定着能力の改善である。インク

ジェット記録においては、専用記録媒体の他に普通紙や再生紙が使用されることが多く、これらの記録媒体の中には、インクが浸透しやすいものも多い。このため、ある種の媒体では高品位の画像が得られても、他の媒体では画像の滲みやカラーブリードが発生してしまうことがあり、改善が求められている。その二は印刷ムラの防止である。印刷ムラとは、紙上で着色成分の偏りからくる印刷物の色濃度の乱れである。印刷ムラは、通常サイズの文字では大きな問題とはならないが、図形やグラフ等を印刷しなければならない様な用途にあっては、重要な問題となってくる。

【0009】

【発明の概要】本発明者らは、今般、ある種のキレート構造を有する樹脂を含んだインク組成物が、耐擦過性に優れた画像を実現でき、さらにインク組成物に求められる種々の特性を高い次元で実現するとの知見を得た。本発明はかかる知見に基づくものである。従って本発明は、耐擦過性に優れた画像を実現できるインク組成物の提供をその目的としている。また、本発明は目詰まり安定性、吐出安定性、そして保存安定性などのインクジェット記録方法に用いられるインク組成物に求められる種々の特性を高い次元で実現するインク組成物の提供をその目的としている。さらに本発明は、高品位の画像が実現できる二液を印字するインクジェット記録方法の提供をその目的としている。そして、本発明によるインク組成物は、色材と、水と、水溶性有機溶媒と、ポリマー微粒子とを含んでなるインク組成物であって、このポリマー微粒子が、金属イオンとキレートを形成し得る配位子構造を有するポリマーからなるものである。また、本発明による二液を用いたインクジェット記録方法は、上記インク組成物と、このインク組成物と接触して凝集物を生成する反応剤を含んでなる反応液とを付着させて画像を形成する工程を含んでなるものである。

【0010】

【発明の具体的説明】 1. インク組成物

本発明によるインク組成物はインク組成物を用いた記録方式に用いられる。インク組成物を用いた記録方式とは、例えば、インクジェット記録方式、ペン等による筆記具による記録方式、その他各種の印字方式が挙げられる。特に本発明によるインク組成物は、インクジェット記録方法に好ましく用いられる。

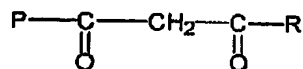
【００１１】本発明によるインク組成物は、基本的に、色材と、水と、水溶性有機溶剤と、ポリマー微粒子とを含んでなる。そして、このポリマー微粒子は、金属イオンとキレートを形成し得る配位子構造を有するポリマーからなるものである。

【0012】2. ボリマー微粒子

本発明において、ポリマー微粒子が有する金属イオンとキレートを形成し得る配位子構造とは、配位結合を形成する電子を供給する原子を複数持ち、かつこの原子が適

当な間隔を隔てて存在し、その結果、これら複数の原子が金属イオンを挟み込むような形で金属キレート化合物を生成する構造をいう。本発明の好ましい態様によれば、このような配位子構造の好ましい例としては、 β -ジケトン構造、ポリアミン構造、イミノジ酢酸構造、ザルコシン構造、エタノールアミノ酸構造、グリシン構造、キサントゲン酸構造、アミドキシム構造、アミン構造、ピリジン構造、イミダゾール構造、ホスホン酸構造、ホスフィン酸構造、リン酸構造、シッフ塩基構造、オキシム構造、ヒドロキサム構造、アミノポリカルボン酸構造、チオール構造、ポリチオールアルコール構造、2-ピロリドン構造、および2-オキサゾリドン構造が挙げられる。さらに本発明の具体的態様によれば、例えば、金属イオンとキレートを形成し得る配位子構造として下記の式で表される構造が挙げられる。

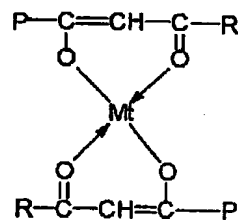
【化2】



20 (式中、Pはポリマー構造部分であり、Rはアルキル基(好ましくはC₁-₂。アルキル基を、より好ましくはC₁-₁。アルキル基を、最も好ましくはメチル基を表す)またはアリール基(例えば、フェニル、ナフチル、トリル)を表す)

【0013】上記式の配位子構造が例えば二価の金属と金属キレートを形成した場合の構造は次の通りと思われる。

【化3】



(式中、M、tは二価の金属を表し、PおよびRは上で定義した通りである) 上記のようなポリマー微粒子を含むインク組成物によって良好な画像が実現できる機構は次のように考えられる。但し、以下の理論はあくまで仮定であって、本発明は以下の理論に限定されるものではない。

【００１４】インク組成物が記録媒体表面に付着すると、溶媒成分が記録媒体にしみこむかまたは蒸発し、色材およびポリマー微粒子を記録媒体上に定着させる。その際、ポリマー微粒子が有する配位子構造が、記録媒体表面に存在する金属イオンとキレートを形成すると、色材およびポリマー微粒子が急速に凝集する。その結果、色材とポリマー微粒子が記録媒体表面に残り、かつ記録媒体表面に強力で固着して、良好な画像の耐擦過性が得られる。

【0015】より具体的には、色材が染料である場合、染料は溶媒成分とともにある程度記録媒体にしみこみ定着するが、ポリマー微粒子からなる層がその上に形成されることで、耐擦過性が向上する。また、色材が顔料である場合、ポリマー微粒子は配位子構造以外の分子自体が顔料の記録媒体表面への定着を助けるが、さらにポリマー微粒子が有する配位子構造が、記録媒体表面に存在する金属イオンとキレートを形成し、顔料を記録媒体により強固に固着させる。

【0016】さらに後記する本発明の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子が皮膜形成能を有するものであると、この皮膜化したポリマーがより強固に色材を記録媒体表面に固着させるので有利である。特にこの態様にあつては、記録媒体の種類によらず良好な画像が実現できる。具体的には、専用紙のみならず、普通紙、再生紙などにおいても良好な画像が実現できる。

【0017】本発明の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子の粒径は0.4 μm 以下であり、より好ましくは0.005~0.3 μm 程度である。

【0018】また、本発明によるインク組成物中のポリマー微粒子の含有量はインク組成物の1~10重量%程度が好ましく、より好ましくは1~5重量%の範囲である。本発明の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子は単粒子構造を有するものであるのが好ましい。さらに別の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子はコア部分とそれを囲むシェル層とからなるコアシェル構造を有するものであるのが好ましい。

【0019】本発明の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子は、ポリマーエマルジョンの分散粒子としてインク組成物中に分散されてなるのが好ましい。すなわち、本発明によるインク組成物を調製するにあたり、ポリマー微粒子は、ポリマーエマルジョンの形態で、インク組成物を構成する成分と混合されるのが好ましい。本発明の好ましい態様によれば、ポリマーエマルジョン中のポリマー微粒子の粒子径は0.4 μm 程度以下が好ましく、より好ましくは0.005~0.3 μm 程度である。本発明の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子を構成するポリマーのガラス転移点が30℃以下であるものが好ましい。このようなポリマーを用いることで、本発明によるインク組成物は、常温においてより確実に皮

膜を形成する。

【0020】さらに本発明の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子がポリマーエマルジョンの分散粒子としてインク組成物中に分散されてなる場合、ポリマーエマルジョンの最低成膜温度が30℃以下であることが好ましい。ここで、最低成膜温度とは、ポリマーエマルジョンをアルミニウム等の金属板の上に薄く流延し、温度を上げていった時に透明な連続フィルムが形成される温度をいう。最低成膜温度以下の温度領域では白色粉末状となる。この境界の温度を最低成膜温度とする。この態様に

よれば、印刷物の速乾性、指触性、耐擦性、および耐水性の向上を更に図ることができる。

【0021】このような皮膜形成能を有するポリマー微粒子は、インク組成物が記録媒体に付着し、ポリマー微粒子の近傍の水および水溶性有機溶媒が記録媒体内部に浸透し減少すると、ポリマー微粒子同士が合一し融着して色材を包含した皮膜を形成する。したがって、得られる画像は、耐擦性に優れ、また、耐水性にも優れたものとなる。色材が染料である場合には、染料の一部は記録媒体にしみ込み、ポリマー微粒子は一部の染料を取り込みながら記録媒体表面に残り皮膜を形成するものと考えられる。この皮膜により、良好な耐擦過性および耐水性が得られるものと考えられる。

【0022】また、本発明の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子は熱可塑性ポリマーを成分とするものであることが好ましい。また、ポリマーは架橋されていてもよい。熱可塑性ポリマーの例としては、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、ポリスチレン、(メタ)アクリル酸エステル-スチレン共重合体、ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ(α -メチルスチレン)、スチレン-ブタジエン共重合体、(メタ)アクリル酸-スチレン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-イタコン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体、スチレン-イタコン酸エステル共重合体、ポリエステル、ポリウレタン、ポリシロキサン、およびポリアミドからなる群から選択されるものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0023】本発明において用いられるポリマー微粒子は、次のように製造することができる。まず、配位子構造を有するモノマーと他のモノマーとを、適当な重合法、例えば重合触媒と乳化剤の存在下で乳化重合する方法によって製造することができる。また、配位子構造を有しないが官能基を有するモノマーを適当な重合法、例えば乳化重合により重合させポリマーを得て、この官能基に配位子構造を導入して製造することができる。

【0024】より具体的には、本発明において用いられるポリマー微粒子は、公知の乳化重合によって得ることができる。すなわち、配位子構造を有するモノマー成分を、他のモノマー成分と、重合触媒、および乳化剤を存在させた水中において乳化重合することによって得ることができる。ここで、使用可能な乳化剤としては、アニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤、およびこれらの混合物があげられる。アニオン活性剤としては、アルキルスルホン酸塩、アルキルスルホン硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン硫酸塩、ジアルキルスルホン硫酸塩、脂肪酸塩、ポリオキシエチレンアルキル

エーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンフェニルエーテル硫酸塩などが挙げられる。ノニオン界面活性剤は、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン-ポリスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル等が挙げられる。この乳化重合は、ポリマーエマルジョン形態のポリマー微粒子を製造するのに好ましい方法である。本発明の好ましい態様によれば、安定なポリマーエマルジョンを得る観点から、そのHLBが15から20の界面活性剤の利用が好ましい。

【0025】以上の製造法に用いられるモノマー成分は、上記したポリマー微粒子のポリマー成分を与えるものであれば特に限定されないが、その具体例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、n-アミル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート等のアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルおよび酢酸ビニル等のビニルエステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等、スチレン、2-メチルスチレン、ビニルトルエン、1-ブチルスチレン、クロルスチレン、ビニルアニソール、ビニルナフタレン、ジビニルベンゼン等の芳香族ビニル類；塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン等のハロゲン化ビニリデン類；エチレン、プロピレン、イソプロピレン、ブタジエン、ビニルピロリドン、塩化ビニル、ビニルエーテル、ビニルケトン、クロロブレン等と、カルボキシル基を含むアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸またはそのモノアルキルエステル、イタコン酸またはそのモノアルキルエステル、フマル酸またはそのモノアルキルエステルなどのエチレン性不飽和カルボン酸；アミド基を有するアクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド等、アミノ基を含むN-メチルアミノエチルメタクリレート、N-メチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジェチルアミノエチルメタクリレート、ジェチルアミノエチルメタクリレート等のアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルアミノエステル類；N-(2-ジメチルア

ミノエチル)アクリルアミド、N-(2-ジメチルアミノエチル)メタクリルアミド、N、N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、等のアルキルアミノ基を有する不飽和アミド類等と、ビニルピリジン等のモノビニルピリジン類、ジメチルアミノエチルビニルエーテルなどのアルキルアミノ基を有するビニルエーテル類；ビニルイミダゾール等、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸およびその塩、2-アクリロイルアミノ-2-メチルプロパンスルホン酸、およびその塩等のスルホン基を有するものが挙げられる。これらのモノマーは、単独または二種以上を混合して用いることができる。

【0026】上記したように、ポリマー微粒子は、単粒子構造またはコアシェル構造とすることができる。

【0027】ここで、コアシェル構造のポリマー微粒子は、特に限定されないが、公知の手法により、一般的には多段階の乳化重合などによって製造することができる。

【0028】ポリマー微粒子がコアシェル構造である場合、配位子構造はシェル層に存在するのが好ましい。

【0029】さらに本発明の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子が単粒子構造およびコアシェル構造のいずれにおいてもカルボキシル基またはスルホン酸基のいずれかの官能基を有するものであるのが好ましく、さらにアミド基、水酸基、またはアミノ基を有してなるものが好ましい。コアシェル構造の場合、シェル層にこれらの官能基が存在するのが好ましい。これらの基は、上記した製造法において、モノマーの構造中に存在させてもよく、またポリマー微粒子を得た後にその表面にグラフト重合等によって付加させてもよい。このような基の存在は次のような予想される機序から好ましいと思われるが、以下の理論はあくまで仮定であって本発明はこれに限定されるものではない。このようなポリマー粒子表面のカルボキシル基やスルホン酸基、アミド基、アミノ基、水酸基等の親水性基は、紙繊維を構成するセルロースの水酸基(OH基)と水素結合して、ポリマー微粒子と紙繊維とを強固に吸着させる。その結果、顔料等の色材の紙内部への浸透が抑制される。特に、ポリマー微粒子構造がコアシェル構造であってシェル層にカルボキシル基やスルホン酸基、アミド基、アミノ基、水酸基等の親水性基が含有される場合には、微粒子粒子表面のこれらの親水性基の存在する割合が高まるため、さらに効果が得られる。この紙繊維に吸着したポリマー微粒子の近傍の水および水溶性有機溶媒は紙内部に浸透し減少することからポリマー微粒子同士が合一し、さらに融着して、顔料等の色材を取り込んで皮膜が形成される。更に、これらの基を有するポリマー微粒子を含んだインク組成物は、インクジェットプリンターの記録ヘッドの撥水処理を施したノズルプレート表面を濡らさない。その結果、インクのノズルプレート表面の濡れによる吐出不良や飛行曲がりの発生ではなく吐出安定性に優れたも

のとなる。さらに、これらの基を有するポリマー微粒子を含んだインク組成物は、保存安定性に優れたものとなる。

【0030】3. 色材

本発明によるインク組成物に含まれる色材は、染料、顔料のいずれであってもよいが、顔料が好ましい。

【0031】染料としては、直接染料、酸性染料、食用染料、塩基性染料、反応性染料、分散染料、建染染料、可溶性建染染料、反応分散染料、など各種染料を使用することができる。

【0032】また、顔料としては、無機顔料、有機顔料を使用することができる。無機顔料としては、酸化チタンおよび酸化鉄に加え、コンタクト法、ファーネス法、サーマル法などの公知の方法によって製造されたカーボンブラックを使用することができる。また、有機顔料としては、アゾ顔料（アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料などを含む）、多環式顔料（例えば、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフラロン顔料など）、染料キレート（例えば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キレートなど）、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラックなどを使用できる。特に黒インクとして使用されるカーボンブラックとしては、三菱化学製のNo.2300, No.900, MCF88, No.33, No.40, No.45, No.52, MA7, MA8, MA100, No2200B 等が、コロムビア社製の Raven5750, Raven5250, Raven5000, Raven3500, Raven1255, Raven700 等が、キャボット社製の Regal 400R, Regal 330R, Regal 1660R, Moquil L, Monarch700, Monarch 800, Monarch 880, Monarch 900, Monarch 1000, Monarch 1100, Monarch 1300, Monarch 1400 等が、デグッサ社製の Color Black FW1, Color Black FW2, Color Black FW2V, Color Black FW18, Color Black FW200, Color Black S150, Color Black S160, Color Black S170, Printex 35, Printex U, Printex V, Printex 140 U, Special Black 6, Special Black 5, Special Black 4A, Special Black 4 等が使用できる。イエローインクに使用される顔料としては、C.I.Pigment Yellow 1, C.I.Pigment Yellow 2, C.I.Pigment Yellow3, C.I.Pigment Yellow 12, C.I.Pigment Yellow 13, C.I.Pigment Yellow 14C, C.I.Pigment Yellow 16, C.I.Pigment Yellow 17, C.I.Pigment Yellow 73, C.I.Pigment Yellow 74, C.I.Pigment Yellow 75, C.I.Pigment Yellow 83, C.I.Pigment Yellow 93, C.I.Pigment Yellow95, C.I.Pigment Yellow97, C.I.Pigment Yellow 98, C.I.Pigment Yellow114, C.I.Pigment Yellow128, C.I.Pigment Yellow129, C.I.Pigment Yellow151, C.I.Pigment Yellow154 等が挙げられる。また、マゼンタインクに使用される顔料としては、C.I.Pigment Red 5, C.I.Pigment Red 7, C.I.Pigment Red 12, C.I.Pigment Red 48(C

a), C.I.Pigment Red48(Mn), C.I.Pigment Red 57(Ca), C.I.Pigment Red 57:1, C.I.Pigment Red 112, C.I.Pigment Red 123, C.I.Pigment Red 168, C.I.Pigment Red 184, C.I.Pigment Red 202 等が挙げられる。シアンインクに使用される顔料としては、C.I.Pigment Blue 1, C.I.Pigment Blue 2, C.I.Pigment Blue 3, C.I.Pigment Blue 15:3, C.I.Pigment Blue 15:34, C.I.Pigment Blue 16, C.I.Pigment Blue22, C.I.Pigment Blue 60, C.I.Vat Blue 4, C.I.Vat Blue 60 等が挙げられる。ただし、これらに限定されるものではない。

【0033】これらの顔料の粒径は、10 μm 以下が好ましく、さらに好ましくは0.1 μm 以下である。

【0034】本発明の好ましい態様によれば、これらの顔料は、分散剤または界面活性剤で水性媒体中に分散させて得られた顔料分散液としてインクに添加されるのが好ましい。好ましい分散剤としては、顔料分散液を調製するのに慣用されている分散剤、例えば高分子分散剤を使用することができる。なお、この顔料分散液に含まれる分散剤および界面活性剤がインク組成物の分散剤および界面活性剤としても機能するであろうことは当業者に明らかであろう。高分子分散剤の好ましい例としては天然高分子が挙げられ、その具体例としては、にかわ、ゼラチン、ガゼイン、アルブミンなどのタンパク質類、アラビアゴム、トラガントゴムなどの天然ゴム類、サポニンなどのグルコシド類、アルギン酸およびアルギン酸プロピレングリコールエステル、アルギン酸トリエタノールアミン、アルギン酸アンモニウムなどのアルギン酸誘導体、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、エチルヒドロキシセルロースなどのセルロース誘導体などが挙げられる。さらに、高分子分散剤の好ましい例として合成高分子が挙げられ、ポリビニルアルコール類、ポリビニルピロリドン類、ポリアクリル酸、アクリル酸-アクリルニトリル共重合体、アクリル酸塩-アクリルニトリル共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸-アクリル酸エステル共重合体などのアクリル系樹脂、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-α-メチルスチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-α-メチルスチレン-アクリル酸-アクリル酸エステル共重合体などのスチレン-アクリル樹脂、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ビニルナフタレン-アクリル酸共重合体、ビニルナフタレン-マレイン酸共重合体、および酢酸ビニル-エチレン共重合体、酢酸ビニル-脂肪酸ビニルエチレン共重合体、酢酸ビニル-マレイン酸エステル共重合体、酢酸ビニル-クロトン酸共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸共重合体などの酢酸ビニル系共重合体およびそれらの塩が挙げられる。これらの中で、特に疎水性基を持つモノマーと親水性基を持つモノ

マーとの共重合体、および疎水性基と親水性基を分子構造中に併せ持ったモノマーからなる重合体が好ましい。

【0035】本発明のインク組成物における顔料の含有量は、0.5～25重量%程度が好ましく、より好ましくは2～15重量%程度である。

【0036】4. 水溶性有機溶剤

また、本発明によるインク組成物は水溶性有機溶媒を含んでなる。この水溶性有機溶媒は、好ましくは低沸点有機溶剤であり、その例としては、メタノール、エタノール、*n*-プロピルアルコール、*iso*-プロピルアルコール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール、*iso*-ブタノール、*n*-ペンタノールなどがあげられる。特に一価アルコールが好ましい。低沸点有機溶剤は、インクの乾燥時間を短くする効果がある。低沸点有機溶剤の添加量はインクの0.1～30重量%が好ましく、より好ましくは5～10重量%の範囲である。

【0037】また、本発明の好ましい態様によれば、本発明に使用するインク組成物は、さらに高沸点有機溶媒からなる湿潤剤を含んでなることが好ましい。高沸点有機溶媒の好ましい例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオグリコール、ヘキシレングリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンなどの多価アルコール類、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテル類、尿素、2-ピロリドン、*N*-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなどがあげられる。

【0038】これら湿潤剤の添加量は、インクの0.1～30重量%が好ましく、より好ましくは1～10重量%の範囲である。

【0039】本発明の好ましい態様によればポリマー微粒子のガラス転移点が30℃以下またはポリマーエマルジョンの最低成膜温度が30℃以下である場合、沸点が180℃以上の水溶性有機溶媒の使用が好ましい。上記水溶性有機溶媒の好ましい例としては、エチレングリコール（沸点：197℃；以下括弧内は沸点を示す）、プロピレングリコール（187℃）、ジエチレングリコール（245℃）、ペンタメチレングリコール（242℃）、トリメチレングリコール（214℃）、2-ブテン-1, 4-ジオール（235℃）、2-エチル-1,

3-ヘキサジオール（243℃）、2-メチル-2, 4-ペンタジオール（197℃）、*N*-メチル-2-ピロリドン（202℃）、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン（257～260℃）、2-ピロリドン（245℃）、グリセリン（290℃）、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル（243℃）、ジプロピレングリコールモノエチルグリコール（198℃）、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル（190℃）、ジプロピレングリコール（232℃）、トリエチレングリコールモノメチルエーテル（249℃）、テトラエチレングリコール（327℃）、トリエチレングリコール（288℃）、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（230℃）、ジエチレングリコールモノエチルエーテル（202℃）、ジエチレングリコールモノメチルエーテル（194℃）等が挙げられる。本発明の好ましい態様によれば、高沸点水溶性溶媒として、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ペンタメチレングリコール、トリメチレングリコール、2-ブテン-1, 4-ジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、2-メチル-2, 4-ペンタジオール、グリセリン、ジプロピレングリコール、テトラエチレングリコール、トリエチレングリコール、*N*-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、および2-ピロリドンから選択されるものを使用するのが好ましい。

【0040】更に本発明の好ましい態様によれば、本発明によるインク組成物は、糖、三級アミン、水酸化アルカリ、またはアンモニアを含有してなるのが好ましい。これらの添加によって、長期間の保管においても色材の凝集や粘度の上昇がなく保存安定性に優れ、また、開放状態（室温で空気に触れている状態）で放置しても流動性と再分散性を長時間維持し、さらに、印字中もしくは印字中断後の再起動時にノズルの目詰まりが生じることもなく吐出安定性が高いインク組成物が得られる。

【0041】本発明によるインク組成物に添加することができる糖は、単糖類、二糖類、オリゴ糖類（三糖類および四糖類を含む）および多糖類があげられ、好ましくはグルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ガラクトース、アルドン酸、グルシトール、（ソルビット）、マルトース、セロビオース、ラクトース、スクロース、トレハロース、マルトトリオース、などがあげられる。ここで、多糖類とは広義の糖を意味し、アルギン酸、 α -シクロデキストリン、セルロースなど自然界に広く存在する物質を含む意味に用いることとする。また、これらの糖類の誘導体としては、前記した糖類の還元糖（例えば、糖アルコール（一般式 $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_n\text{CH}_2\text{OH}$ （ここで、 $n=2\sim5$ の整数を表す）で表される）、酸化糖（例えば、アルドン酸、ウロン酸など）、アミノ酸、チオ糖などがあげられる。特に糖アルコールが好ましく、

具体例としてはマルチツール、ソルビットなどがあげられる。

【0042】これら糖類の含有量は、インクの0.1～40重量%、より好ましくは1～30重量%の範囲である。

【0043】本発明によるインク組成物に添加することができる三級アミンは、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、トリイソプロペノールアミン、ブチルジエタノールアミン等が挙げられる。これらは、単独で使用しても併用しても構わない。これら三級アミンの本発明のインク組成物への添加量は、0.1～10重量%、より好ましくは、0.5～5重量%である。

【0044】本発明によるインク組成物に添加することができる水酸化アルカリは、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムであり、本発明のインク組成物への添加量は、0.01～5重量%であり、好ましくは0.05～3重量%である。

【0045】本発明のインク組成物は、さらに界面活性剤を含有することができる。界面活性剤の例としては、アニオン性界面活性剤（例えばドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートのアンモニウム塩など）、非イオン性界面活性剤（例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミドなど）および、アセチレングリコール（オレフィンY、並びにサーフィノール82、104、440、465、および485（いずれもAir Products and Chemicals Inc. 製）が挙げられる。これらは単独使用または二種以上を併用することができる。

【0046】本発明のインク組成物には、前記のポリマー微粒子に加えて、汎用のポリマー微粒子をも含むことができる。この汎用のポリマー微粒子はポリマーエマルジョンの形態のものを使用することが好ましい。このポリマー微粒子としては、アクリル系ポリマー、酢酸ビニル系ポリマー、スチレン-ブタジエン系コポリマー、塩化ビニル系ポリマー、アクリル-スチレン系コポリマー、ブタジエン系ポリマー、スチレン系ポリマーなどがあげられる。また、これらのポリマー微粒子の粒子径は0.4μm程度以下が好ましく、より好ましくは0.005～0.3μm程度である。これらのポリマー微粒子はポリマーエマルジョンの形態として市販されているものを使用することも可能であり、例えばマイクロジェルE-1002、E-5002（スチレン-アクリル系ポリマーエマルジョン、日本ペイント株式会社製）、ボンコート4001（アクリル系ポリマーエマルジョン、大

日本インキ化学工業株式会社製）、ボンコート5454（スチレン-アクリル系ポリマーエマルジョン、大日本インキ化学工業株式会社製）、SAE-1014（スチレン-アクリル系ポリマーエマルジョン、日本ゼオン株式会社製）、サイビノールSK-200（アクリル系ポリマーエマルジョン、サイデン化学株式会社製）、などがあげられる。

【0047】その他、必要に応じて、pH調整剤、防腐剤、防かび剤、りん系酸化防止剤等を添加しても良い。

10 【0048】5. 水溶性金属封鎖剤

本発明の好ましい態様によれば、本発明によるインク組成物は、金属封鎖剤を含んでなることが好ましい。本発明において、水溶性金属封鎖剤とは、2価以上の金属イオンと安定な水溶性のキレートとを速やかに生成するものをいう。

【0049】この金属封鎖剤の添加によって、インク組成物の保存安定性を改善でき、さらにノズルの目詰まりを有効に防止できる。その理由は次の通りと考えられる。すなわち、金属封鎖剤が、色材、水、水溶性有機溶媒に由来する不純物としてインク組成物中に存在する多価金属イオンを捕捉する。その結果、金属イオンとキレートを形成し得る配位子構造を有するポリマー微粒子が、インク組成物中の金属イオンによって凝集してしまうことを有効に防止できることが理由と考えられる。よって、過剰の金属封鎖剤の添加は、記録媒体表面に存在する金属イオンとポリマー微粒子との反応の機会を奪い、インク組成物の凝集性を低下させることから、避けることが好ましい。本発明の好ましい態様によれば、水溶性金属封鎖剤は、0.0001～5重量%の範囲で添加されるのが好ましく、より好ましくは、0.01～1重量%の範囲である。

【0050】本発明の好ましい態様によれば、この金属封鎖剤は、インク組成物の製造の際、ポリマー微粒子の添加に先立ち、他の成分と混合されることが好ましい。これによって、不純物としての金属イオンを有効に捕捉できるからである。

【0051】本発明に用いられる水溶性金属封鎖剤の例としては、エチレンジアミンテトラ酢酸、イミノジ酢酸、ニトリロ酢酸、ジエチレントリアミンペンタ酢酸、トリエチレントトラミンヘキサ酢酸、シクロヘキサ-1,2-ジアミンテトラ酢酸、N-ヒドロキエチルエチレンジアミントリ酢酸、エチレングリコールジエチルエーテルアミンテトラ酢酸、エチレンジアミンテトラプロピオン酸、ヒロリン酸、およびトリリン酸からなる群から選択されるものが挙げられる。

【0052】6. インク組成物の製造法

本発明によるインク組成物は、前記成分を適当な方法で分散、混合することによって製造することができる。好ましくは、まず顔料と高分子分散剤と水を適当な分散機（例えば、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロ

ールミル、アジテータミル、ヘンシェルミキサー、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、ジェットミル、オングミルなど)で混合し、均一な顔料分散液を調製し、次いで、水に、沸点が180℃以上の水溶性有機溶媒、糖、pH調整剤、防腐剤、防かび剤等を加えて充分溶解させた後、前記のポリマー微粒子を分散粒子とするポリマーエマルジョンを加え適当な分散機で常温で充分に攪拌してインク溶媒を調製する。前記顔料分散液を適当な分散機で攪拌しながら、前記のインク溶媒を徐々に滴下し、さらに充分攪拌する。充分に攪拌した後に、目詰まりの原因となる粗大粒子および異物を除去するためにろ過を行って目的のインク組成物を得る。

【0053】なお、上記したように、金属封鎖剤はポリマー微粒子の添加に先立ち、他の成分と混合されることが好ましい。

【0054】7. インクジェット記録方法

本発明によるインク組成物は、上記の通りインクジェット記録方法に好ましく用いられる。さらに本発明によるインク組成物は、複数のカラーインク組成物を用いたカラーインクジェット記録方法に好ましく用いられる。このカラーインクジェット記録方法を図面を用いて説明する。

【0055】図1のインクジェット記録装置は、インク組成物をタンクに収納し、インク組成物がインクチューブを介して記録ヘッドに供給される態様である。すなわち、記録ヘッド1とインクタンク2とがインクチューブ3で連通される。ここで、インクタンク2は内部が区切られており、インク組成物、場合によって複数のカラーインク組成物の部屋が設けられてなる。

【0056】記録ヘッド1は、キャリッジ4に沿って、モーター5で駆動されるタイミングベルト6によって移動する。一方、記録媒体である紙7はプラテン8およびガイド9によって記録ヘッド1と対面する位置に置かれる。なお、この態様においては、キャップ10が設けられてなる。キャップ10には吸引ポンプ11が連結され、いわゆるクリーニング操作を行なう。吸引されたインク組成物はチューブ12を介して廃インクタンク13に溜め置かれる。

【0057】記録ヘッド1のノズル面の拡大図を図2に示す。1cで示される部分がインク組成物のノズル面であって、ノズル22、23、24、25からはそれぞれイエローインク組成物、マゼンタインク組成物、シアンインク組成物、そしてブラックインク組成物が吐出される。

【0058】さらに、この図2に記載の記録ヘッドを用いたインクジェット記録方法を図3を用いて説明する。記録ヘッド1は矢印A方向に移動する。その移動の間に、インク組成物を印字し、印字領域31を形成する。

【0059】さらに、インクジェット記録装置には、インク組成物の補充がインクタンクであるカートリッジを

取り替えることで行なわれるものがある。また、このインクタンクは記録ヘッドと一体化されたものであってもよい。

【0060】このようなインクタンクを利用したインクジェット記録装置の好ましい例を図4に示す。図中で図1の装置と同一の部材については同一の参照番号を付した。図4の態様において、記録ヘッド1は、インクタンク2と一体化されてなる。印字方法には基本的に図1の装置と同様であってよい。そして、この態様において、記録ヘッド1とインクタンク2は、キャリッジ4上をともに移動する。

【0061】8. 二液を用いた記録方法

さらに、本発明の好ましい態様によれば、本発明によるインク組成物は、インク組成物と、このインク組成物と接触して凝集物を生成する反応剤を含んでなる反応液との二つの液を用いた記録方法に好ましく用いられる。この方法によれば、定着性に優れ、指触性および耐擦性、耐水性に優れ、良好なOD値と光沢性を有する画像を得ることができる。その理由は、色材およびポリマーエマルジョンの分散状態を、反応剤が崩壊させ、凝集物を生じさせ、紙等の記録媒体に対して優れた定着性と、高いOD値と光沢性を有し、フェザリングやブリード、滲みのない高品位の画像が実現されるものと思われる。

【0062】本発明によるインク組成物と接触して凝集物を生成する反応剤の例としては、多価金属塩および/またはポリアリルアミンおよび/またはその誘導体が挙げられる。特に多価金属塩に由来する多価金属イオンがポリマー微粒子の有する配位子構造とキレート構造を形成し、ポリマー微粒子の分散状態を急速に崩壊させ、凝集物の形成を促進する。その結果、色材は記録媒体への浸透を抑制され、にじみの少ない画像が実現できる。また、一部の配位子構造は上記の通り記録媒体上の金属イオンとキレートを形成し、色材を強固に記録媒体表面に定着させる。また、反応剤としての、ポリアリルアミンまたはその誘導体は、ポリマー微粒子の配位子構造と直接は反応しないが、ポリマー微粒子の分散状態を急速に崩壊させ、凝集物の形成を促進させる。また、ポリマー微粒子の配位子構造は記録媒体上の金属イオンと強固に結合する。よって、反応剤としての、ポリアリルアミンまたはその誘導体を用いた場合であっても、にじみの少ないかつ耐擦過性に優れた画像を実現することができる。

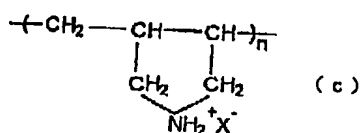
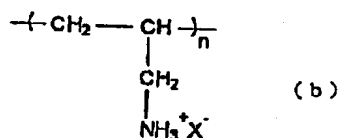
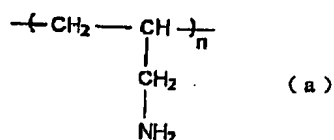
【0063】多価金属塩としては、2価以上の多価金属イオンと、これら多価金属イオンに結合する陰イオンとから構成され、水に可溶のものを使用する。多価金属イオンの具体例としては、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ba^{2+} などの二価金属イオン、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} などの三価金属イオンがあげられる。陰イオンの具体例としては、 Cl^- 、 NO_3^- 、 I^- 、 Br^- 、 ClO_3^- および CH_3COO^- などがあげられ、好ましく

は、硝酸イオンまたはカルボン酸イオンである。ここで、カルボン酸イオンは、好ましくは炭素数1～6の飽和脂肪族モノカルボン酸および炭素数7～11の炭素環式モノカルボン酸からなる群から選択されるカルボン酸から誘導されるものである。炭素数1～6の飽和脂肪族モノカルボン酸の好ましい例としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、ピバル酸、ヘキサン酸などが挙げられる。特に蟻酸、酢酸が好ましい。このモノカルボン酸の飽和脂肪族炭化水素基上の水素原子は水酸基で置換されていてもよく、そのようなカルボン酸の好ましい例としては、安息香酸、ナフトエ酸等が挙げられ、より好ましくは安息香酸である。

【0064】また、ポリアリルアミンおよびポリアリルアミン誘導体は、水に可溶で、水中でプラスに荷電するカチオン系高分子であることができ、例えば、下記の式(a)、式(b)、式(c)で表される誘導体が挙げられる。

【0065】

【化4】



(式中、X⁻は塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、硝酸イオン、燐酸イオン、硫酸イオン、酢酸イオン等を表す。)

更に、アリルアミンとジアリルアミンが共重合したポリマーやジアリルメチルアンモニウムクロライドと二酸化硫黄との共重合体を使用することができる。

【0066】本発明において用いられる反応液は、基本的に多価金属塩および/またはポリアリルアミンおよび/またはポリアリルアミン誘導体と、水とを含んでなるものである。

【0067】かかる反応液中の前記多価金属塩の濃度は印字品質、目詰まり防止の効果が得られる範囲で適宜決定されてよいが、好ましくは反応液の0.1から40重量%程度であり、より好ましくは5から25重量%程度

である。また、かかる反応液中の前記ポリアリルアミンおよび/またはポリアリルアミン誘導体の濃度は、反応液の0.5から10重量%であることが好ましい。

【0068】また、本発明において反応液には、高沸点有機溶媒などの湿潤剤を含んでなることが好ましい。高沸点有機溶媒の好ましい例としては、インク組成物の項で記載したものが挙げられる。高沸点有機溶媒は、反応液の乾燥を防ぐことによりヘッドの目詰まりを防止する。

【0069】高沸点有機溶媒の添加量は特に限定されないが、好ましくは0.5～40重量%程度であり、より好ましくは2～20重量%程度である。

【0070】本発明のより好ましい態様によれば、高沸点有機溶媒としてトリエチレングリコールモノブチルエーテル、グリセリンを添加するのが好ましい。これらを組み合わせて添加する場合、トリエチレングリコールモノブチルエーテルおよびグリセリンの添加量はそれぞれ10～20重量%程度および1～15重量%程度が好ましい。また、この反応液は、前記の界面活性剤を添加してもよい。その他、保存安定性を向上させるために、必要に応じて反応液にアンモニア等のpH調整剤、防腐剤、防かび剤等を添加しても良い。

【0071】また、この反応液は、カラー色材を添加して着色され、インク組成物の機能を兼ね備えたものとしてもよい。

【0072】反応液の記録媒体への付着に関しては、インク組成物を付着させる場所のみ選択的に反応液を付着させる方法と、紙全体に反応液を付着させる方法のいずれの態様であってもよい。前者が反応液の消費量を必要最小限に抑えることができ経済的であるが、反応液とインク組成物双方を付着させる位置にある程度の精度が要求される。一方、後者は、前者に比べ反応液およびインク組成物の付着位置の精度の要求は緩和されるが、紙全体に大量の反応液を付着させることとなり、乾燥の際、紙がカールしやすい。従って、いずれの方法を採用するかは、インク組成物と反応液との組み合わせを考慮して決定されてよい。

【0073】本発明の好ましい態様によれば、上記インク組成物と反応液とは、いわゆるインクジェット記録方法によって記録媒体に適用されるのが好ましい。すなわち、インクジェット記録ヘッドのインク吐出孔から液滴を吐出し、記録媒体に付着させて画像を形成する記録方法が好ましい。

【0074】本発明によるインク組成物と反応液を用いたインクジェット記録方法をさらに図面を用いて説明する。

【0075】図5のインクジェット記録装置は、インク組成物および反応液をタンクに収納し、インク組成物および反応液がインクチューブを介して記録ヘッドに供給される態様である。すなわち、記録ヘッド51とインク

タンク52とがインクチューブ3で連通される。ここで、インクタンク52は内部が区切られており、インク組成物、場合によって複数のカラーインク組成物の部屋と反応液の部屋とが設けられてなる。

【0076】記録ヘッド51は、キャリッジ4に沿って、モーター5で駆動されるタイミングベルト6によって移動する。一方、記録媒体である紙7はプラテン8およびガイド9によって記録ヘッド51と対面する位置に置かれる。なお、この態様においては、キャップ10が設けられてなる。キャップ10には吸引ポンプ11が連結され、いわゆるクリーニング操作を行なう。吸引されたインク組成物はチューブ12を介して廃インクタンク13に溜め置かれる。

【0077】記録ヘッド51のノズル面の拡大図を図6に示す。51bで示される部分が反応液のノズル面であって、反応液が吐出されるノズル21が縦方向に設けられてなる。一方、51cで示される部分がインク組成物のノズル面であって、ノズル22、23、24、25からはそれぞれイエローインク組成物、マゼンタインク組成物、シアンインク組成物、そしてブラックインク組成物が吐出される。

【0078】さらに、この図6に記載の記録ヘッドを用いたインクジェット記録方法を図7を用いて説明する。記録ヘッド51は矢印A方向に移動する。その移動の間に、ノズル面51bより反応液が吐出され、記録媒体7上に帯状の反応液付着領域61を形成する。次に、記録媒体7が紙送り方向矢印Bに所定量移送される。その間記録ヘッド51は図中で矢印Aと逆方向に移動し、記録媒体7の左端の位置に戻る。そして、既に反応液が付着している反応液付着領域にインク組成物を印字し、印字領域62を形成する。

【0079】また、図8に記載のように記録ヘッド51において、ノズルを全て横方向に並べて構成することも可能である。図中で、41aおよび41bは反応液の吐出ノズルであり、ノズル42、43、44、45からはそれぞれイエローインク組成物、マゼンタインク組成物、シアンインク組成物、そしてブラックインク組成物が吐出される。そして、記録ヘッド51が矢印A方向に移動する往路はノズル41bより反応液が吐出されて記録媒体上に反応液を付着し、同一箇所にノズル42～45のうちの所定のインクが吐出される。また、復路ではノズル41aより反応液が吐出されて記録媒体上に反応液を付着し、同一箇所にノズル42～45のうちの所定のインクが吐出される。このような態様の記録ヘッドにおいては、記録ヘッド51がキャリッジ上を往復する往路、復路いずれにおいても印字が可能である点で、図7に示される記録ヘッドを用いた場合よりも速い速度での

印字が期待できる。

【0080】また、図9に記載のような記録ヘッド1のように、反応液の吐出ノズルと、インク組成物の吐出ノズルとの間に緩衝帯を設け、ノズル面において反応液とインク組成物との接触を防止することも好ましい。図中で、61、62、63、および64はそれぞれイエローインク組成物、マゼンタインク組成物、シアンインク組成物、そしてブラックインク組成物の吐出ノズルであり、66は反応液の吐出ノズルであり、65は反応液とインク組成物との接触を避ける目的で設けた緩衝帯である。

【0081】さらに、インクジェット記録装置には、インク組成物の補充がインクタンクであるカートリッジを取り替えることで行なわれるものがある。また、このインクタンクは記録ヘッドと一体化されたものであってもよい。

【0082】このようなインクタンクを利用したインクジェット記録装置の好ましい例を図10に示す。図中で図1の装置と同一の部材については同一の参照番号を付した。図10の態様において、記録ヘッド51aおよび51bは、インクタンク52aおよび52bと一体化されてなる。記録ヘッド51aまたは51bをそれぞれインク組成物および反応液を吐出するものとする。印字方法には基本的に図5の装置と同様であってよい。そして、この態様において、記録ヘッド51aとインクタンク52aおよび記録ヘッド51aおよびインクタンク52bは、キャリッジ4上をともに移動する。

【0083】

【実施例】ポリマー微粒子1の製造：攪拌機、温度計、還流冷却器、および滴下漏斗を備えたフラスコに、蒸留水100mlおよび過硫酸カリウム0.1gを加え、攪拌下に窒素置換しながら、内温を70℃まで加熱した。次いで、蒸留水100ml、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ1.0g、スチレン30g、n-ラウリルメタクリレート40g、およびメタクリル酸5g、メタクロリルアセトン(Makromol. Chem., 29, 151(1959)に準じて調製)10gを混合し、攪拌して、乳化物を調製した。これを滴下漏斗を用いて上記フラスコ内に徐々に滴下した。得られた乳濁液を室温まで冷却し、この乳濁液を0.4μmのフィルターで濾過し、ポリマー微粒子の濃度が30%となるように蒸留水で調製した。得られた乳濁液は、最低成膜温度が20℃のものであった。

【0084】インクの調製

以下の表に記載のブラックインクを、以下に示す方法により調製した。

【0085】

【表1】

	ブラック インク1	ブラック インク2	ブラック インク3
カーボンブラックMA7	5	5	5
スチレン-アクリル酸共重合体(分散剤)	1	1	1
ポリマー微粒子1	3	3	3
グリセリン	15	15	15
2-ピロリドン	-	-	2
マルチトール	-	7	6.3
スクロース	-	-	0.7
水酸化カリウム	-	-	0.1
トリエタノールアミン	-	-	0.9
エチルアルコール	-	-	2
純水	残	残	残

【表2】

	ブラック インク4	ブラック インク5
カーボンブラックMA7	-	5
カーボンブラックRaven 1080	5	-
スチレン-アクリル酸共重合体(分散剤)	1	1
マイクロジェルE-5002	-	3.5
グリセリン	10	10
2-ピロリドン	2	2
マルチトール	-	6.3
スクロース	-	0.7
エチルアルコール	-	4
純水	残	残

【0086】ブラックインク1

カーボンブラックMA7(三菱化学株式会社製)と分散剤とイオン交換水を混合し、サンドミル(安川製作所製)中で、ガラスビーズ(直径1.7mm、重量で混合物の1.5倍量)とともに2時間分散させた後、ガラスビーズを取り除きカーボンブラック分散液を調製した。次いで、ポリマー微粒子1を水に分散した水性のポリマーエマルジョン10重量%(ポリマー微粒子濃度:3重量%)とグリセリンを加え常温で20分間攪拌した後に、攪拌した状態で上記のカーボンブラック分散液を徐々に滴下し、さらに20分間攪拌した。これを、5μmのメンブランフィルターでろ過し、インクジェット記録用インクを得た。

【0087】ブラックインク2

カーボンブラックMA7と分散剤とイオン交換水を混合し、サンドミル(安川製作所製)中で、ガラスビーズ(直径1.7mm、重量で混合物の1.5倍量)とともに2時間分散させた後、ガラスビーズを取り除きカーボンブラック分散液を調製した。次いで、ポリマー微粒子1を水に分散した水性のポリマーエマルジョン10重量%(ポリマー微粒子濃度:3重量%)、グリセリン、マ

30 ルチトールを加え常温で20分間攪拌した後に、攪拌した状態で上記のカーボンブラック分散液を徐々に滴下し、さらに20分間攪拌した。これを、5μmのメンブランフィルターでろ過し、インクジェット記録用インクを得た。

【0088】ブラックインク3

カーボンブラックMA7と分散剤とイオン交換水を混合し、サンドミル(安川製作所製)中で、ガラスビーズ(直径1.7mm、重量で混合物の1.5倍量)とともに2時間分散させた後、ガラスビーズを取り除きカーボンブラック分散液を調製した。次いで、イオン交換水にアセトアセテート基を有するポリマー微粒子1を水に分散した水性のポリマーエマルジョン10重量%(ポリマー微粒子濃度:3重量%)、グリセリン、2-ピロリドン、マルチトール、スクロース、水酸化カリウム、トリエタノールアミン、エチルアルコールを加え常温で20分間攪拌した後に、攪拌した状態で上記のカーボンブラック分散液を徐々に滴下し、さらに20分間攪拌した。これを、5μmのメンブランフィルターでろ過し、インクジェット記録用インクを得た。

【0089】ブラックインク4

カーボンブラックRaven 1080（コロムビア・カーボン社製）と分散剤とイオン交換水を混合し、サンドミル（安川製作所製）中で、ガラスビーズ（直径1.7mm、重量で混合物の1.5倍量）とともに2時間分散させた後ガラスビーズを取り除きカーボンブラック分散液を調製した。次いで、水にグリセリン、2-ピロリドンを加え常温で20分間攪拌した後に、攪拌した状態で上記のカーボンブラック分散液を徐々に滴下し、さらに20分間攪拌した。これを、5μmのメンブランフィルターでろ過し、インクジェット記録用インクを得た。

【0090】ブラックインク5

カーボンブラックMA7と分散剤とイオン交換水を混合し、サンドミル（安川製作所製）中で、ガラスビーズ（直径1.7mm、重量で混合物の1.5倍量）とともに2時間分散させた後、ガラスビーズを取り除きカーボンブラック分散液を調製した。次いで、イオン交換水に最低成膜温度約80℃のスチレン-アクリル系樹脂エマルジョン マイクロジェルE-5002（スチレン-アクリル共重合体の水性エマルジョン、最低成膜温度：約80℃、日本ペイント株式会社製）と、グリセリン、2-ピロリドン、マルチール、スクロース、エチルアルコールを加え常温で20分間攪拌した後に、攪拌した状態で上記のカーボンブラック分散液を徐々に滴下し、さらに20分間攪拌した。これを、5μmのメンブランフィルターでろ過し、インクジェット記録用インクを得た。

【0091】インク評価試験

評価1：目詰まり特性

インクジェットプリンターMJ-700V2C（セイコーエプソン株式会社製）を用いて、インクを充填し、10分間連続して英数文字を印刷した。その後、プリンターを停止し、キャップをせずに、温度40℃、湿度25%の環境下で、1週間放置した。放置後に再び英数文字を印刷し、放置前と同等の印字品質が得られるまでに要した復帰動作の回数を調べた。評価の判定は以下の基準に従い行った。

0～2回の復帰動作で初期と同等の印字品質が得られた：A

3～5回の復帰動作で初期と同等の印字品質が得られた：B

6回以上の復帰動作で初期と同等の印字品質が得られなかった：C

その結果は、下記の表に示されるとおりであった。

【0092】評価2：保存安定性

ガラス瓶にインク50ccを入れ密栓して、60℃で2週間または4週間放置して粘度、異物（沈降物）の有無*

*を調べた。評価は以下のように行った。

異物の発生及び粘度の変化がない：A

異物の発生はないが、粘度が1.0cps未満の範囲で変化した：B

異物の発生はないが、粘度が1.0cpsを超える範囲で変化した：C

異物が発生した：D

その結果は、下記の表に示されるとおりであった。

【0093】評価3：耐擦（過）性（耐ラインマーカー性）

上記のブラックインク1～5について、下記のインク評価試験を行った。印字方法は以下の通りとした。すなわち、インクジェットプリンターMJ-700V2C（セイコーエプソン株式会社製）によって、以下の各紙に文字の印刷を行った。インクの吐出量は0.07μg/dot、密度は360dpiとした。用いた印刷試験用紙は以下の通りである。

①Xerox P紙（ゼロックス株式会社製）

②Ricopy 6200紙（リコー株式会社製）

③Xerox 4024紙（ゼロックス株式会社製）

④Neenah Bond紙（キンバリークラーク社製）

⑤Xerox R紙（ゼロックス株式会社製・再生紙）

⑥やまゆり紙（本州製紙株式会社製・再生紙）

得られた印刷物を24時間自然乾燥させた後、ゼブラ社製イエロー水性蛍光ペン ZEBRA PEN2（商標）を用いて、印刷文字を筆圧4.9×105N/m²で擦り、イエロー部の汚れの有無を目視で観察し、以下のように評価した。

30 3回擦っても全く汚れが生じない：A

2回の擦りまでは汚れの発生はないが、3回目では汚れの発生する用紙がある：B

1回の擦りでは汚れの発生はないが、2回めの擦りで汚れの発生する用紙がある：C

1回の擦りで汚れの発生する用紙がある：D

その結果は、下記の表に示されるとおりであった。

【0094】評価4：耐水性

評価3で得られた印刷物の印字部上に水滴を滴下して、印字物の状態を目視で観察し、次の基準に従い評価した。：

水滴を滴下した印字部分に全く変化がない：A

水滴を滴下した印字部分の周囲にマーク（ウォーターマーク）ができる：B

水滴を滴下した印字部分の周囲が滲む：C

その結果は、下記の表に示されるとおりであった。

【表3】

	評価1	評価2	評価3	評価4
		2週間	4週間	
ブラックインク1	A	A	D	A

27					28
ブランクインク2	A	A	D	A	A
ブラックインク3	A	A	D	A	A
ブランクインク4	C	D	D	D	C
ブラックインク5	A	A	A	C	-

【0095】カラーインクの調製

*より調製した。

以下の表に示されるカラーインクを、以下に示す方法に*

【表4】

	カラーインクセット1		
	シアン インク	マゼンタ インク	イエロー インク
KETBLUE X-1 (シアン顔料)	2	-	-
KETRED 309 (マゼンタ顔料)	-	2	-
KETYELLOW 403 (イエロー顔料)	-	-	2
スチレン-アクリル酸共重合体 (分散剤)	1	1	1
ポリマー微粒子1	3	3	3
グリセリン	10	10	10
2-ピロリドン	2	2	2
マルチトール	6.3	6.3	6.3
スクロース	0.7	0.7	0.7
エチルアルコール	4	4	4
純水	残	残	残

【0096】カラーインクセット1

シアンインク

シアン顔料KETBLUEE X-1 (大日本インキ化学工業株式会社製) と分散剤とイオン交換水を混合し、サンドミル (安川製作所製) 中で、ガラスビーズ (直径1.7mm、重量で混合物の1.5倍量) とともに2時間分散させた後、ガラスビーズを取り除きシアン顔料分散液を調製した。次いで、イオン交換水にアセトアセート基を有するポリマー微粒子1を水に分散した水性のポリマーエマルジョン10重量% (ポリマー微粒子濃度: 3重量%)、グリセリン、2-ピロリドン、マルチトール、スクロース、エチルアルコールを加え常温で20分間攪拌した後に、攪拌した状態で上記の顔料分散液※

反応液1

硝酸マグネシウム・六水和物	25重量%
トリエチレングリコール	
モノブチルエーテル	10重量%
グリセリン	20重量%
アンモニア	0.5重量%
純水	残量

反応液2

★ ★PAA-L (式(a)で示される)	
ポリアリルアミンの20%水溶液、	
分子量約10,000、日東紡績株式会社製)	5重量%
トリエチレングリコール	
モノブチルエーテル	10重量%
グリセリン	20重量%
純水	残量

【0098】評価5: 印字品質 (滲み)

図5のインクジェット記録装置を用いて、上記反応液1または2とブラックインク1~5を用いて以下の各紙に

※を徐々に滴下し、さらに20分間攪拌した。これを、5μmのメンブランフィルターでろ過し、インクジェット記録用インクを得た。

マゼンタインク

顔料にマゼンタ顔料KETRED 309 (大日本インキ化学工業株式会社製) を用いるほかは、(シアンインク1)と同様の方法で調製した。

イエローインク

顔料にイエロー顔料KETYELLOW 403 (大日本インキ化学工業株式会社製) を用いるほかは、(シアンインク1)と同様の方法で調製した。

【0097】反応液の調製

下記の成分を混合して、反応液を調製した。

印刷を行った。印刷は、まず反応液を100% dutyで印刷した後、ブラックインクでアルファベット24文字を印刷した。反応液、インクともに吐出量は0.07

$\mu\text{g}/\text{dot}$ 、密度は360dpiとした。用いた印刷試験用紙を以下に示す。

- ①Xerox P紙（ゼロックス株式会社製）
- ②Ricopy 6200紙（リコー株式会社製）
- ③Xerox 4024紙（ゼロックス株式会社製）
- ④Neenah Bond紙（キンバリークラーク社製）
- ⑤Xerox R紙（ゼロックス株式会社製・再生紙）
- ⑥やまゆり紙（本州製紙株式会社製・再生紙）

上記の方法で印字したアルファベット24文字について、滲みの発生個数を数え、以下のように分類して評価した。

- 滲みの発生個数が100個未満 : A
- 滲みの発生個数が100～250個未満 : B
- 滲みの発生個数が250～350個未満 : C
- 滲みの発生個数が350～500個未満 : D
- 滲みの発生個数が500～1000個未満 : E
- 滲みの発生個数が1000以上 : F

その結果は、表5に示されるとおりであった。

【0099】評価6：耐擦（過）性（耐ラインマーカー性）

上記評価5で得られた印刷物について、上記評価3と同様の試験を行った。その評価結果は表5に示されるとおりであった。

【0100】評価7：OD値

図5のインクジェット記録装置を用いて、反応液1または2とブラックインク1～5を用いて以下の各紙に印刷を行った。印刷は、ベタ印刷を行い、反応液を100% dutyで印刷した後、ブラックインクを100% dutyで印刷した。反応液、インクともに吐出量は0.07 $\mu\text{g}/\text{dot}$ 、密度は360dpiとした。得られた印刷物のベタ部分の反射OD値をMacbeth TR*

*927（マクベス社製）で測定した。その結果は、表5に示されるとおりであった。

【0101】評価8：印刷ムラ

図5のインクジェット記録装置を用いて、以下の各紙に100% dutyで印刷を行った。印刷の方法は評価1の場合と同様である。

Ricopy 6200紙（リコー株式会社製）

Canon dry（キヤノン株式会社製）

得られた印刷画像を用いて、その反射OD値をMacbeth PCMI I（マクベス社製）を用いて測定した。印刷部分の任意の5点のOD値を測定し、その平均値を求めた。この手順を5回繰り返し、5つの平均値の最大値と最小値を求めた。この差が0.5未満であると実用上では問題なく、さらには0.4未満が好ましい。

OD値の差が0.3未満 : A

OD値の差が0.3～0.4未満 : B

OD値の差が0.4以上 : C

その結果は、表5に示されるとおりであった。

【0102】評価9：耐水性

図5のインクジェット記録装置を用いて、インクジェットプリンタ MJ-700V2C用専用光沢フィルム（セイコーエプソン株式会社製）に印字した印刷物の印字部に水滴を滴下して印字物の状態を目視で観察し、評価した。

水滴を滴下した印字部分に全く変化がない。 : A

水滴を滴下した印字部分の周囲にマーク（ウォーターマーク）ができる : B

水滴を滴下した印字部分の周囲が滲むか、あるいは浮き上がる : C

その結果は、表5に示されるとおりであった。

【0103】

【表5】

		評価5	評価6	評価7	評価8	評価9
インク	反応液					
ブラックインク1	反応液1	A	A	1.60	A	A
ブラックインク1	反応液2	B	A	1.60	A	A
ブラックインク2	反応液1	A	A	1.60	A	A
ブラックインク3	反応液1	A	A	1.63	A	A
ブラックインク4	反応液1	F	D	1.25	C	C
ブラックインク5	反応液1	D	C	1.42	—	—

【0104】評価10：カラーブリード

インクジェットプリンタMJ-700V2C（セイコーエプソン株式会社製）を用いて、上記記録紙に100% dutyで反応液を各紙に付着させた後、100% dutyでカラーインク（シアン、マゼンタ、イエロー）とブラックインク（文字）とを同時に印刷した。得られた印刷物の文字の境界部分での不均一な色の混じりを目視で観察し、次のように評価した。

※

※色の混じりがなく境界が鮮明な場合 : A

ひげ状に色の混じりが発生した場合 : B

文字の輪郭がはっきりしないほど色が混じった場合 : NG

その結果は、表6に示される通りであった。

【0105】

【表6】

カラーインクセット1 ブラックインク1 反応液1 A

【0106】ポリマー微粒子2の製造

Makromol. Chem. 193, 2150 (1992) 記載の方法に従った。すなわち、p-ヒドロキシアセトフェノン20gを100mlの無水プロピオン酸中で120℃で1時間加熱した。得られた溶液をアイスバスで冷却し、約5時間して溶液の粘度が上がったところで、乾燥した三弗化ボロンをすばやく通した。

【0107】0℃で2時間放置後に、1Mの酢酸ナトリウム水溶液500mlを加えて1時間還流した。一昼夜静置後、有機生成物を分離した。その水溶性の生成物を重炭酸ナトリウム100gで中和し、エーテル500mlで抽出した。さらに水300mlで洗浄した。残ったエーテル抽出物を500mlの1.5Mの水酸化ナトリウム水溶液で抽出し、それから、そのアルカリ抽出物を濃塩酸で中和した。凍庫で2時間冷却し、油状物を固化した。その得られた粗製の生成物を昇華によって精製し、ベンゼンに溶解後、再結晶して、1-(4-ヒドロキシフェニル)-1,3-ペンタンジオンを得た。

【0108】4.93gの1-(4-ヒドロキシフェニル)-1,3-ペンタンジオンと7.50gの4-(6-アクリロイロキシヘキシルキシ)ベンゾイン酸および6.86gのN,N'-ジシクロヘキシルカルボジミドの混合物を、20mlの酢酸エチル中で、0℃で1時間攪拌し、さらに室温で24時間攪拌した。不溶性のN,N'-ジシクロヘキシル尿素をろ別し、得られたる集物を蒸留して、4-(1,3-ジオキシペンチル)フェニル-4-(6-アクリロイロキシヘキシルキシ)ベンゾエートを得た。攪拌機、温度計、還流冷却器、および滴下漏斗を備えたフラスコに、蒸留水100mlおよび過硫酸カリウム0.1gを加え、攪拌下に窒素置換しながら、内温を70℃まで加熱した。次いで、蒸留水100ml、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ1.0g、スチレン30g、2-エチルヘキシルアクリレート55g、およびメタクリル酸5g、4-(1,3-ジオキシペンチル)フェニル-4-(6-アクリロイロキシヘキシルキシ)ベンゾエート10gを混合し、攪拌して、乳化物を調製した。これを滴下漏斗を用いて上記フラスコ内に徐々に滴下した。得られた乳濁液を室温まで冷却し、この乳濁液を0.4μmのフィルターで濾過し、ポリマー微粒子の濃度が30%となるように蒸留水で調製した。得られた乳濁液は、最低成膜温度が20℃のものであった。

【0109】ブラックインク11

カーボンブラックMA7(三菱化学株式会社製)5重量%と、スチレン-アクリル酸共重合体分散剤1重量%と、イオン交換水とを混合し、サンドミル(安川製作所製)中で、ガラスビーズ(直径1.7mm、重量で混合物の1.5倍量)とともに2時間分散させた後、ガラス

ビーズを取り除き、カーボンブラック分散液を調製した。次いで、イオン交換水にエチレンジアミンテトラ酢酸0.1重量%を溶解し、さらにグリセリン15重量%を加え、この溶液を常温で20分間攪拌した。この溶液を、分散機で攪拌した上記カーボンブラック分散液に徐々に滴下し、充分に攪拌した。さらに、攪拌した状態のこの溶液に、ポリマー微粒子2を水に分散した水性のポリマーエマルジョン10重量%(ポリマー微粒子の濃度:3重量%)を徐々に滴下し、常温で充分に攪拌した。これを、5μmのメンブランフィルターでろ過して、インク組成物を得た。

【0110】ブラックインク12

カーボンブラックMA7(三菱化学株式会社製)5重量%と、スチレン-アクリル酸共重合体分散剤1重量%と、イオン交換水とを混合し、サンドミル(安川製作所製)中で、ガラスビーズ(直径1.7mm、重量で混合物の1.5倍量)とともに2時間分散させた後、ガラスビーズを取り除き、カーボンブラック分散液を調製した。次いで、イオン交換水にエチレンジアミンテトラ酢酸0.1重量%を溶解し、さらにグリセリン15重量%、マルチトール7重量%を加え、この溶液を常温で20分間攪拌した。この溶液を、分散機で攪拌した上記カーボンブラック分散液に徐々に滴下し、充分に攪拌した。さらに、攪拌した状態のこの溶液に、ポリマー微粒子2を水に分散した水性のポリマーエマルジョン10重量%(ポリマー微粒子の濃度:3重量%)を徐々に滴下し、常温で充分に攪拌した。これを、5μmのメンブランフィルターでろ過して、インク組成物を得た。

【0111】ブラックインク13

カーボンブラックMA7(三菱化学株式会社製)5重量%と、スチレン-アクリル酸共重合体分散剤1重量%と、イオン交換水とを混合し、サンドミル(安川製作所製)中で、ガラスビーズ(直径1.7mm、重量で混合物の1.5倍量)とともに2時間分散させた後、ガラスビーズを取り除き、カーボンブラック分散液を調製した。次いで、イオン交換水にエチレンジアミンテトラ酢酸0.1重量%を溶解し、さらにグリセリン15重量%、グリセリン15重量%、2-ピロリドン2重量%、マルチトール6.3重量%、スクロース0.7重量%、水酸化カリウム0.1重量%、トリエタノールアミン0.9重量%、およびエチルアルコール2重量%を加え、常温で20分間攪拌した。この溶液を、分散機で攪拌した上記カーボンブラック分散液に徐々に滴下し、充分に攪拌した。さらに、攪拌した状態のこの溶液に、ポリマー微粒子2を水に分散した水性のポリマーエマルジョン10重量%(ポリマー微粒子の濃度:3重量%)を徐々に滴下し、常温で充分に攪拌した。これを、5μmのメンブランフィルターでろ過して、インク組成物を

得た。

インク評価試験

以上のインク組成物について、上記評価試験1、2、および*

*および3を実施した。その結果は、下記の表に示されたとおりであった。

【表7】

	評価1	評価2 2週間	評価2 4週間	評価3
ブラックインク11	A	A	A	A
ブラックインク12	A	A	A	A
ブラックインク13	A	A	A	A

また、上記反応液1と組み合わせた二液を用いた印刷を10※される。

行い、評価試験5および6を行った。その結果は、下記の表に示される通りであった。

【表8】

	評価5	評価6
ブラックインク11	A	A
ブラックインク12	A	A
ブラックインク13	A	A

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による方法を実施するインクジェット記録装置を示す図であって、この態様においては記録ヘッドとインクタンクがそれぞれ独立してなり、インク組成物はインクチューブにより記録ヘッドに供給される。

【図2】記録ヘッドのノズル面の拡大図であり、1cが、インク組成物が吐出される複数のノズルが縦方向に並んで設けられてなるノズル面である。

【図3】図2の記録ヘッドを用いたインクジェット記録を説明する図である。図中で、31はインク組成物が印字されたものである。

【図4】本発明による方法を実施するインクジェット記録装置を示す図であって、この態様においては記録ヘッドとインクタンクが一体化されてなる。

【図5】本発明による方法を実施するインクジェット記録装置を示す図であって、この態様においては記録ヘッドとインクタンクがそれぞれ独立してなり、インク組成物および反応液はインクチューブにより記録ヘッドに供給※

【図6】記録ヘッドのノズル面の拡大図であって、51bが反応液のノズル面であり、51cがインク組成物のノズル面である。

【図7】図6の記録ヘッドを用いたインクジェット記録を説明する図である。図中で、61は反応液付着領域であり、62は反応液が付着した上にインク組成物が印字された印字領域である。

【図8】記録ヘッドの別の態様を示す図であって、吐出ノズルがすべて横方向に並べて構成されたものである。

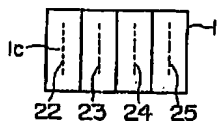
20 【図9】記録ヘッドの別の態様を示す図であって、インク組成物の吐出ノズル61、62、63、および64と、反応液の吐出ノズル66との間に、ノズル面におけるインク組成物と反応液との接触を防止する緩衝帯65が設けられてなる。

【図10】本発明による方法を実施するインクジェット記録装置を示す図であって、この態様においては記録ヘッドとインクタンクが一体化されてなる。

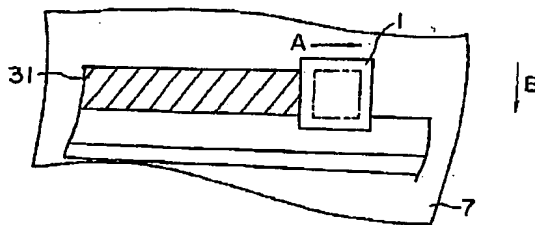
【符号の説明】

- 1, 51 記録ヘッド
- 2, 52 インクタンク
- 3 インクチューブ
- 22, 23, 24, 25 インク吐出ノズル
- 31 印字領域
- 21 反応液吐出ノズル
- 61 反応液付着領域
- 62 印字領域

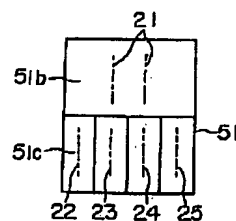
【図2】



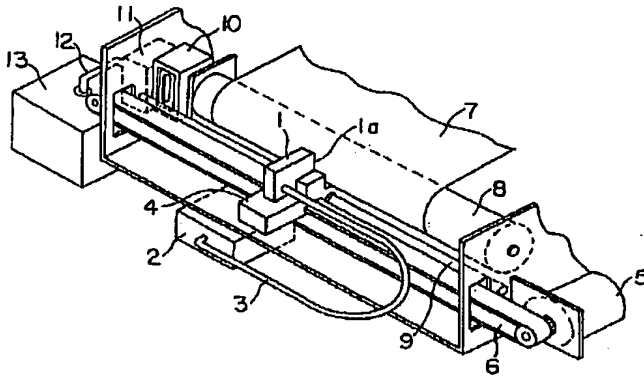
【図3】



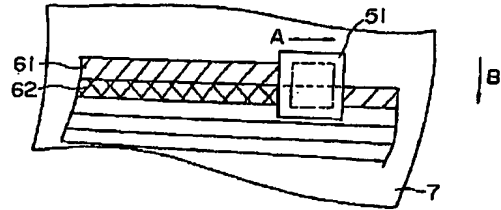
【図6】



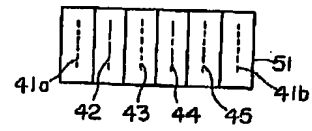
【図1】



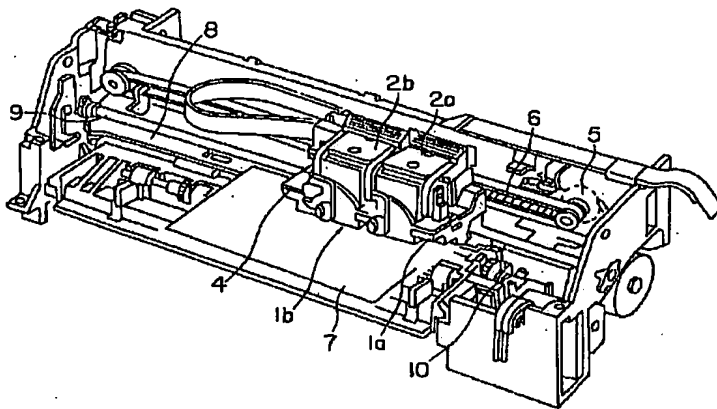
【図7】



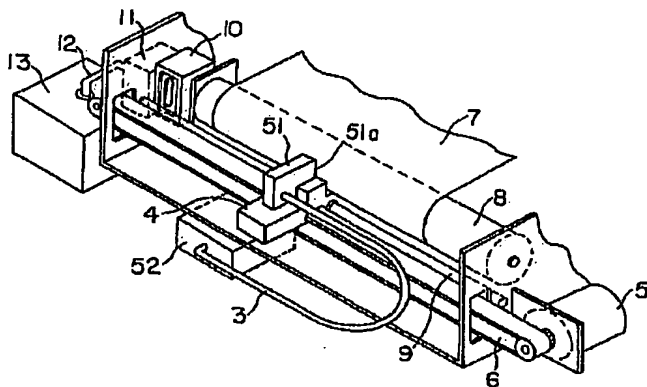
【図8】



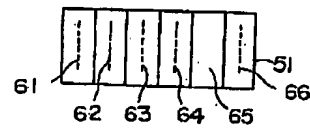
【図4】



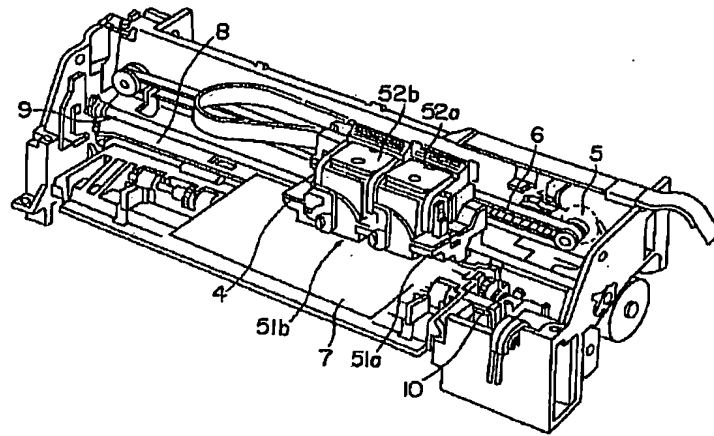
【図5】



【図9】



【図10】



【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載
 【部門区分】第 3 部門第 3 区分
 【発行日】平成 15 年 1 月 15 日 (2003. 1. 15)

【公開番号】特開平 11-349875
 【公開日】平成 11 年 12 月 21 日 (1999. 12. 21)
 【年通号数】公開特許公報 11-3499
 【出願番号】特願平 10-252895
 【国際特許分類第 7 版】

C09D 11/00

B41J 2/01

B41M 5/00

C09D 11/10

【F I】

C09D 11/00

B41M 5/00 E

C09D 11/10

B41J 3/04 101 Y

【手続補正書】

【提出日】平成 14 年 10 月 7 日 (2002. 10. 7)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

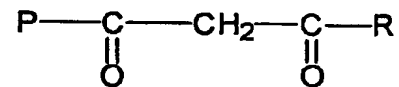
【特許請求の範囲】

【請求項 1】色材と、水と、水溶性有機溶媒と、ポリマー微粒子とを含んでなるインク組成物であって、該ポリマー微粒子が、金属イオンとキレート形成し得る配位子構造を有するポリマーからなり、金属イオンとキレートを形成すると凝集する性質を有するものである、インク組成物。

【請求項 2】前記金属イオンとキレートを形成し得る配位子構造が、 β -ジケトン構造、ポリアミン構造、イミノジ酢酸構造、ザルコシン構造、エタノールアミノ酸構造、グリシン構造、キサントゲン酸構造、アミドキシム構造、アミン構造、ピリジン構造、イミダゾール構造、ホスホン酸構造、ホスフィン酸構造、リン酸構造、シッフ塩基構造、オキシム構造、ヒドロキサム構造、アミノポリカルボン酸構造、チオール構造、ポリチオアルコール構造、2-ピロリドン構造、および 2-オキサゾリドン構造からなる群から選択されるものである、請求項 1 に記載のインク組成物。

【請求項 3】前記金属イオンとキレートを形成し得る配位子構造が、下記の式で表される構造である、請求項 1 に記載のインク組成物。

【化 1】



(式中、P はポリマー構造部分であり、R はアルキル基またはアリール基を表す)

【請求項 4】前記ポリマー微粒子が、皮膜形成能を有するポリマーからなるものである、請求項 1 に記載のインク組成物。

【請求項 5】前記ポリマー微粒子が 30℃以下の最低成膜温度を有するものである、請求項 1～4 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項 6】前記水溶性有機溶剤が 180℃以上の沸点を有するものである、請求項 1～5 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項 7】前記ポリマー微粒子が、熱可塑性ポリマーを主成分とするポリマーからなるものである、請求項 1～6 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項 8】前記熱可塑性ポリマーが、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、ポリスチレン、(メタ)アクリル酸エステル-スチレン共重合体、ポリ酢酸ビニル、エチレン酢酸ビニル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ(α -メルスチレン)、スチレン-ブタジエン共重合体、(メタ)アクリル酸-スチレン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-イタコン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体、スチレン-イタコン酸エステル共重合体、ポリエステル、ポリウレタン、ポリシロキサン、およびポリアミドからなる群から選択されるものである、請求項 7 に記載のインク組成物。

【請求項9】前記ポリマー微粒子が、単粒子構造を有するものである、請求項1～8のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項10】前記ポリマー微粒子が、カルボキシル基、スルホン酸基、アミド基、アミノ基、または水酸基のいずれかの官能基を有するものである、請求項9に記載のインク組成物。

【請求項11】前記ポリマー微粒子が、コア部分とそれを囲むシェル層とからなるコアシェル構造を有するものである、請求項1～9のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項12】シェル層がカルボキシル基、スルホン酸基、アミド基、アミノ基、または水酸基のいずれかの官能基を有するものである、請求項11に記載のインク組成物。

【請求項13】前記ポリマー微粒子の粒径が0.4 μ m以下である、請求項1～12のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項14】前記色材が染料または顔料である、請求項1～13のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項15】金属封鎖剤をさらに含んでなる、請求項1～14のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項16】前記金属封鎖剤が、アミノカルボン酸誘導体または縮合磷酸である、請求項15に記載のインク組成物。

【請求項17】前記金属封鎖剤が、エチレンジアミンテトラ酢酸、イミノジ酢酸、ニトリロ酢酸、ジエチレントリアミンペンタ酢酸、トリエチレントトラミンヘキサ酢酸、シクロヘキサン-1,2-ジアミンテトラ酢酸、N-ヒドロキエチルエチレンジアミンテトラ酢酸、エチレンジアミンテトラプロピオン酸、ピロ磷酸、およびトリ磷酸からなる群から選択されるものである、請求項16に記載のインク組成物。

【請求項18】インクジェット記録方法に用いられる、請求項1～17のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項19】インク組成物を付着させて記録媒体に印字を行う記録方法であって、インク組成物として請求項1～17のいずれか一項に記載のインク組成物を用いる、記録方法。

【請求項20】インク組成物の液滴を吐出し、該液滴を記録媒体に付着させて印字を行うインクジェット記録方法であって、インク組成物として請求項1～17のいずれか一項に記載のインク組成物を用いる、インクジェット記録方法。

【請求項21】記録媒体に請求項1～17のいずれか一項に記載のインク組成物と、該インク組成物と接触して凝集物を生成する反応剤を含んでなる反応液とを付着させて画像を形成する工程を含んでなる、記録方法。

【請求項22】前記インク組成物および／または前記反

応液がインクジェット記録方法によって記録媒体に付着される、請求項21に記載の記録方法。

【請求項23】前記反応液が、反応剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含んでなるものである、請求項22に記載の記録方法。

【請求項24】前記反応剤が、多価金属塩またはポリアリルアミンもしくはその誘導体である、請求項23記載の記録方法。

【請求項25】請求項1～17のいずれか一項に記載のインク組成物と接触して凝集物を生成する反応剤を予め塗布した記録媒体に、請求項1～17のいずれか一項に記載のインク組成物を付着させて画像を形成する工程を含んでなる、記録方法。

【請求項26】前記反応剤が水溶性多価金属塩である、請求項25記載の記録方法。

【請求項27】インク組成物をインクジェット記録方法によって記録媒体に付着させる、請求項25または26に記載の記録方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0048

【補正方法】変更

【補正内容】

【0048】5. 金属封鎖剤

本発明の好ましい態様によれば、本発明によるインク組成物は、金属封鎖剤を含んでなることが好ましい。本発明において、金属封鎖剤とは、2価以上の金属イオンと安定な水溶性のキレートとを速やかに生成するものをいう。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0049

【補正方法】変更

【補正内容】

【0049】この金属封鎖剤の添加によって、インク組成物の保存安定性を改善でき、さらにノズルの目詰まりを有効に防止できる。その理由は次の通りと考えられる。すなわち、金属封鎖剤が、色材、水、水溶性有機溶媒に由来する不純物としてインク組成物中に存在する多価金属イオンを捕捉する。その結果、金属イオンとキレートを形成し得る配位子構造を有するポリマー微粒子が、インク組成物中の金属イオンによって凝集してしまうことを有効に防止できることが理由と考えられる。よって、過剰の金属封鎖剤の添加は、記録媒体表面に存在する金属イオンとポリマー微粒子との反応の機会を奪い、インク組成物の凝集性を低下させることから、避けることが好ましい。本発明の好ましい態様によれば、金属封鎖剤は、0.0001～5重量%の範囲で添加されるのが好ましく、より好ましくは、0.01～1重量%の範囲である。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0051

【補正方法】変更

【補正内容】

【0051】本発明に用いられる金属封鎖剤の例としては、エチレンジアミンテトラ酢酸、イミノジ酢酸、ニト

リロ酢酸、ジエチレントリアミンペンタ酢酸、トリエチレンテトラミンヘキサ酢酸、シクロヘキサン-1, 2-ジアミンテトラ酢酸、N-ヒドロキエチルエチレンジアミントリ酢酸、エチレングリコールジエチルエーテルアミンテトラ酢酸、エチレンジアミンテトラプロピオン酸、ピロリン酸、およびトリリン酸からなる群から選択されるものが挙げられる。